

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-100364

(43)Date of publication of application : 12.04.1994

(51)Int.Cl.

C04B 35/49
H01L 41/24

(21)Application number : 04-272417

(71)Applicant : OHARA INC

(22)Date of filing : 17.09.1992

(72)Inventor : OCHI YASUO
MAEKAWA MASASHI

(54) PRODUCTION OF LEAD TITANATE ZIRCONATE-BASED HIGH DENSITY CERAMIC

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a method for economically producing the lead titanate zirconate-based ceramic by a liquid phase sintering method using a lead halide solid solution or a lead halide lead oxide solid solution as a sintering auxiliary.

CONSTITUTION: A lead titanate zirconate calcination powder is mixed with the powder of a solid solution comprising different kinds of lead halides or the powder of a solid solution comprising a lead halide and a lead oxide in an amount of 1-60mol.% based on the amount of the lead in the calcination powder, and subsequently molded. The molded product is melted and simultaneously sintered at an arbitrary temperature in the range of the melting point of the solid solution to $\leq 900^{\circ}$ C to provide the lead titanate zirconate-based ceramic. Since the solid solution is melted in the sintering process for forming liquid phases between the calcination powder particles and since the constituting substances in the calcination powder are transferred through the liquid phases, the sintering of the calcination powder can thereby be accelerated in a low temperature range.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-100364

(43)公開日 平成 6 年(1994) 4 月12日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 4 B 35/49	Z			
H 0 1 L 41/24		9274-4M	H 0 1 L 41/ 22	A

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 3 頁)

(21)出願番号	特願平4-272417	(71)出願人	000128784 株式会社オハラ 神奈川県相模原市小山 1 丁目15番30号
(22)出願日	平成 4 年(1992) 9 月17日	(72)発明者	越智 康雄 神奈川県相模原市小山 1 丁目15番30号 株 式会社オハラ内
		(72)発明者	前川 正史 神奈川県相模原市小山 1 丁目15番30号 株 式会社オハラ内

(54)【発明の名称】 チタン酸ジルコン酸鉛系高密度セラミックスの製造方法

(57)【要約】

【目的】 鉛ハロゲン化物固溶体または鉛ハロゲン化物・鉛酸化物固溶体を焼結助剤として使用することによりチタン酸ジルコン酸鉛系セラミックスを液相焼結で経済的に製造する方法を提供する。

【構成】 チタン酸ジルコン酸鉛系の仮焼粉末に、異なった種類の鉛ハロゲン化物からなる固溶体粉末または鉛ハロゲン化物と鉛酸化物からなる固溶体粉末を仮焼粉末中の鉛量に対して 1 ~ 6 0 m o l % 混合し成形する。ついで成形物を固溶体の融点以上、9 0 0 °C 以下の任意の温度で加熱し、固溶体を溶融しつつ焼結することによりチタン酸ジルコン酸鉛系セラミックスを得る。これにより焼結工程ではまず固溶体が溶融し、仮焼粉末粒子間に液相が形成され、この液相を介して仮焼粉末中の構成物質の移動が進行するため、仮焼粉末の焼結が低温域で促進される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 仮焼粉末に焼結助剤を添加して焼結することによりチタン酸ジルコン酸鉛系セラミックスを製造する方法において、前記焼結助剤として異なった種類の鉛ハロゲン化物からなる固溶体粉末または鉛ハロゲン化物と鉛酸化物からなる固溶体粉末を使用することを特徴とするチタン酸ジルコン酸鉛系セラミックスの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、均質で高密度なチタン酸ジルコン酸鉛系セラミックスの製造方法に関する。チタン酸ジルコン酸鉛系セラミックスは、誘電率が高く、圧電特性の大きなものが得られることが特徴である。さらに材料の諸特性に対する信頼性も高いためエレクトロニクス、メカノエレクトロニクスの分野への様々な用途が考えられ、例えばその強誘電性を利用してコンデンサー材料に、また圧電性を利用して各種超音波振動子等へ幅広い実用が知られる。さらにランタンの添加により透光性が発現し、その電気光学特性を利用して光シャッター、光メモリーの主要部材にその応用が期待されている。

【0002】

【従来の技術】従来からチタン酸ジルコン酸鉛系セラミックスの製造方法として、所定の化学量論比を有する出発原料を用いてこれを乾式法または湿式法（アルコキシド法、共沈法、化合物沈澱法、スラリー混合法等）により処理し、加熱して仮焼粉末を得、さらにこの仮焼粉末を粉碎、成形して圧粉成形体とし、これを熱間静水圧プレス法または常圧焼成法等により焼結して、最終製品を製造する方法が種々知られている。

【0003】これらの製造方法においては、焼結工程で生じやすい鉛成分の揮発による組成変化を防ぐため各種の工夫がなされている。すなわち、出発原料中に予め化学量論量に比べ過剰な鉛成分を添加したり、白金坩堝中に成形体とともに粉末状の鉛化合物を密封して焼結したり、あるいは鉛化合物から構成される容器中に成形体を設置し焼結する技術も知られている。従ってこれらの技術は白金坩堝や鉛化合物による容器が必要であり、量産にあたっては鉛化合物の白金容器への密封作業は大きな障害となっていた。

【0004】上記従来の製造方法の欠点を改良することを目的に、特開平3-295859号が提案された。これは鉛ハロゲン化物粉末を焼結助剤として添加することにより仮焼粉末を液相焼結するものである。この焼結助剤の効果により酸化鉛の融点より低い温度で焼結することが可能になり、このため鉛の揮発量が少ないことを特徴とする製造方法である。この方法により900℃以下の低温で充分焼結したセラミックスが得られ、鉛蒸気発生に対する公害防止設備が不要となる等多くの利点が知

られるようになった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】一方、一般的に液相焼結における焼結温度の設定は高いほうが焼結速度を促進すると思われるが、鉛化合物においては焼結温度を液相生成温度から高くしすぎると鉛の揮発が激しくなり液相が減少する結果、液相を介する焼結に支障を生じ構造の緻密化が難しくなる。そこで焼結温度の設定は液相生成温度により制限される。また鉛ハロゲン化物の融点は固有値であるため、例えばフッ化鉛では855℃、塩化鉛は501℃、ヨウ化鉛は402℃そして臭化鉛は373℃であり、液相焼結の温度設定を自由に選ぶことはできない。従って同法によってさえも焼結温度の設定に制限があるところに課題を残していた。本発明の目的は、上記従来のチタン酸ジルコン酸鉛系セラミックスの製造技術にみられる欠点を改善して、高い誘電性、優れた圧電特性、電気光学特性を有し、かつ品質の安定したチタン酸ジルコン酸鉛系セラミックスを一層経済的に製造する方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題点を解決するため鋭意研究を重ねたところ、上記チタン酸ジルコン酸鉛系セラミックスの製造工程において、焼結助剤として異なった種類の鉛ハロゲン化物からなる固溶体粉末または鉛ハロゲン化物と鉛酸化物からなる固溶体粉末を使用することによって上記目的を達成し得ることを見出した。

【0007】以下、本発明の効果等に関し、より詳細に分説する。上記焼結助剤として用いる固溶体の成分は鉛ハロゲン化物と鉛酸化物からなり、鉛ハロゲン化物としてはフッ化鉛、塩化鉛、ヨウ化鉛、臭化鉛が、鉛酸化物としては酸化鉛が用いることができる。固溶体粉末の組成比は所望の焼結温度から液相生成温度を決め、固溶体の相図を基に決める。相図は、例えばNational Bureau of Standards (USA) が編集し、American Ceramic Societyから出版された書籍Phase Diagrams for Ceramistsに掲載されている。

【0008】これらの固溶体の融点は270～900℃までの連続した温度範囲にあるため、所望の温度を得るには相図から組成比を決定して液相生成温度を上記の範囲で任意に選択することができる。仮焼粉末への固溶体の添加量は広い範囲内で選び得るが、少量では上記焼結促進効果が顕著にみられず、また、大量に添加すると製品の上記諸特性が悪化し、また経済上、環境保全上も好ましくない。仮焼粉末原料中に含まれる鉛量の1～60mol%の範囲内であることが必要であるが、好適にはその経済性を考え3～30mol%で用いるのがよい。チタン酸ジルコン酸鉛系仮焼粉末原料は、その製造方法の如何を問わず使用することができる。また、粉碎

工程およびその後の成形、加熱、焼結工程においては公知の種々の技術を適宜使用し得る。

【0009】本発明の製造方法に関する反応機構はまだ完全に解明されているわけではないが、以下のように考える。チタン酸ジルコン酸鉛系仮焼粉末原料に、異なる種類の鉛ハロゲン化物からなる固溶体あるいは酸化鉛と鉛ハロゲン化物からなる固溶体を添加混合するので、加熱焼結工程では固溶体の融点で固溶体が溶融し、仮焼粉末粒子間に液相が形成され、この液相を介してチタン酸ジルコン酸鉛系粒子の成分物質の移動、析出が進行する。このためチタン酸ジルコン酸鉛系仮焼粉末原料の焼結を比較的低温域で著しく促進すると考える。

【0010】こうして高密度で高い光線透過率や優れた電気光学特性、融電性または圧電特性を有し、かつ製造ロット間で品質の安定したチタン酸ジルコン酸鉛系セラミックスを容易に得ることができる。なお、固溶体の融点に関連して液相焼結時の熱処理温度を任意に設定し得るため経済的効果が明確である。

【0011】

【実施例】以下、実施例および比較例にそって本発明を例示する。

(実施例)

①固溶体の調整

フッ化鉛と酸化鉛の粉末を1:9のモル比でボールミル混合し、450℃で1時間仮焼した後、らいかい機で粉碎したものを固溶体1、塩化鉛と臭化鉛の粉末を1:3のモル比でボールミル混合し、400℃で1時間仮焼した後、らいかい機で粉碎したものを固溶体2、ヨウ化鉛と臭化鉛の粉末を1:9のモル比でボールミル混合し、350℃で1時間仮焼した後、らいかい機で粉碎したものを固溶体3として準備した。

②焼結

市販のPLZT仮焼粉末原料(所定組成: $Pb_{0.95}La_{0.05}(Zr_{0.6}Ti_{0.4})_{0.975}O_3$ 過剰添加Pb:2重量%、林化学工業製、商品名(HIJIRCO T))を三分しそれぞれに仮焼粉末原料組成中の鉛成分の10%相当量の固溶体1、2、3を添加し、それぞれ別個にポリエチレンボットとジルコニアボールを用いたボールミルでアセトンを媒体として20時間混合、湿式粉碎した。ついで、これらの粉碎された仮焼粉末を乾燥、造粒後、ゴム型($\phi=35\text{mm}$)に入れ冷間静水圧

法により加圧成形した。得られた成形体をアルミナ坩堝に入れ、加熱して固溶体1は830℃、固溶体2は540℃、固溶体3は440℃で15時間保持し、添加した固溶体を溶融して焼結を促進させ、ついで、1150℃で20時間酸素気流中で保持し、上記固溶体を揮発させて固相焼結した。得られたPLZTセラミックスを鏡面研磨した各試料(厚さ1.0mm)について光線透過率を分光光度計(日立製作所製320型)により測定したところ、波長600nmでそれぞれ固溶体1を添加した試料は63.0%、固溶体2を添加した試料は65.0%、固溶体3を添加した試料は65.5%の高い透過率を示した。

【0012】(比較例)実施例と同様の市販のPLZT仮焼粉末原料を、固溶体を添加せずに実施例と同一条件で混合、粉碎、乾燥、成形し、1150℃で20時間酸素気流中で焼成して得られたPLZTセラミックスの鏡面研磨済み試料(厚さ1.0mm)について、実施例と同様に光線透過率を測定したところ、波長600nmで55.0%という実施例と比較して低い透過率を示した。

【0013】以上、本発明の実施例について比較例と対比して説明したが、本発明のチタン酸ジルコン酸鉛系セラミックスの製造方法は上記実施例に限られるものではなく、例えば過剰の鉛成分が添加されていない所定理論組成の出発原料による仮焼粉末原料や、理論組成の異なる公知の種々のチタン酸ジルコン酸鉛系仮焼粉末原料を使用する等本発明の方法の技術的思想を逸脱しない範囲で種々の改変をなし得る。

【0014】

【発明の効果】本発明のチタン酸ジルコン酸鉛系セラミックスの製造方法は、上記のとおりチタン酸ジルコン酸鉛系仮焼粉末原料に異なる種類の鉛ハロゲン化物からなる固溶体粉末または鉛ハロゲン化物と鉛酸化物からなる固溶体粉末を添加混合し、成形した後、加熱して固溶体粉末を溶融しつつ焼結する方法であるから、焼結促進効果が著しいうえ、固溶体の融点に関連して液相焼結時の熱処理温度を任意に設定し得るため経済的な手法であり、かつ光線透過性や電気光学特性、誘電性および圧電特性に優れた高密度のチタン酸ジルコン酸鉛系セラミックスを容易に製造することができる。